

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09.11.00

JP00/6910 日 本 国 特 許 庁
EU
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年10月 8日

REC'D 28 NOV 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第287808号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

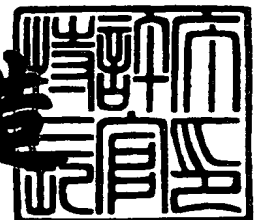
ポリプラスチックス株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3088003

【書類名】 特許願
【整理番号】 199PP045
【提出日】 平成11年10月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島973 ポリプラスチックス株式会社
内

【氏名】 宮下 貴之

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島973 ポリプラスチックス株式会社
内

【氏名】 大竹 峰生

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島973 ポリプラスチックス株式会社
内

【氏名】 大芝 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 390006323

【氏名又は名称】 ポリプラスチックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶性ポリマー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液晶性ポリマー(A) 100 重量部に、下記の式(1) 及び(2) を満足し、平均粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である板状充填材(B) を $5 \sim 100$ 重量部配合してなる液晶性ポリマー組成物。

$$D/W \leq 5 \quad (1)$$

$$3 \leq W/H \leq 200 \quad (2)$$

[但し、Dは板状充填材(B) の最大粒子径であり、その方向をx方向とする。Wはx方向と直角方向(y方向) の粒子径である。Hはx y面に垂直なz方向の粒子厚である。]

【請求項 2】 更に平均繊維径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 且つ平均アスペクト比15以上の繊維状充填材(C) を液晶性ポリマー(A) 100 重量部に対し $5 \sim 100$ 重量部配合してなる請求項 1 記載の液晶性ポリマー組成物。

【請求項 3】 板状充填材(B) がタルク、マイカ、カオリン、グラファイトから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 又は 2 記載の液晶性ポリマー組成物。

【請求項 4】 繊維状充填材(C) がガラス繊維である請求項 2 又は 3 記載の液晶性ポリマー組成物。

【請求項 5】 液晶性ポリマー(A) がポリエステルアミドである請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載の液晶性ポリマー組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項記載の液晶性ポリマー組成物から製造されたコネクタ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の板状充填材を配合した液晶性ポリマー組成物に関するものである。更に詳しくは、成形後およびリフロー加熱中の低そり性が要求されるコネクタ等として特に好適に用いられる低そり性に優れた液晶性ポリマー組成物に

関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

異方性溶融相を形成し得る液晶性ポリマーは、熱可塑性樹脂の中でも寸法精度、制振性に優れ、成形時のバリ発生が極めて少ない材料として知られている。従来、このような特徴を活かし、ガラス繊維で強化された液晶性ポリマー組成物が SMT 対応コネクタとして多く採用されてきた。しかし、近年、コネクタにおいて軽薄短小化が更に進み、成形品の肉厚不足による剛性不足や金属端子のインサートによる内部応力により、成形後およびリフロー加熱中にそり変形が発生し、基板とのハンダ付け不良となる問題が生じている。即ち、従来のガラス繊維のみによる強化では、剛性を上げるためにガラス繊維の添加量を増やすと薄肉部分に樹脂が充填せず、または成形時の圧力によりインサート端子が変形する問題があり、上記の全ての問題を解決することのできる材料は存在しなかった。

【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記問題点に鑑み、低そり性に関し優れた特性を有する素材について鋭意探索、検討を行ったところ、液晶性ポリマーに特定の板状充填材を特定量配合することにより、機械的性質を大きく低下させることなく低そり性を向上させ得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】

即ち本発明は、液晶性ポリマー(A) 100 重量部に、下記の式(1) 及び(2) を満足し、平均粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である板状充填材(B) を $5 \sim 100$ 重量部配合してなる液晶性ポリマー組成物を提供するものである。

【0005】

$$D/W \leq 5 \quad (1)$$

$$3 \leq W/H \leq 200 \quad (2)$$

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用する液晶性ポリマー(A) とは、

光学異方性溶融相を形成し得る性質を有する溶融加工性ポリマーを指す。異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することが出来る。より具体的には、異方性溶融相の確認は、Leitz 偏光顕微鏡を使用し、Leitz ホットステージに載せた溶融試料を窒素雰囲気下で 40 倍の倍率で観察することにより実施できる。本発明に適用できる液晶性ポリマーは直交偏光子の間で検査したときに、たとえ溶融静止状態であっても偏光は通常透過し、光学的に異方性を示す。

【0007】

前記のような液晶性ポリマー(A)としては特に限定されないが、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドであることが好ましく、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルもその範囲にある。これらは 60℃でペンタフルオロフェノールに濃度 0.1 重量%で溶解したときに、好ましくは少なくとも約 2.0 dl/g、さらに好ましくは 2.0~10.0 dl/g の対数粘度 (I. V.) を有するものが使用される。

【0008】

本発明に適用できる液晶性ポリマー(A)としての芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドとして特に好ましくは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの群から選ばれた少なくとも 1 種以上の化合物を構成成分として有する芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステルアミドである。

【0009】

より具体的には、

- (1) 主として芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の 1 種又は 2 種以上からなるポリエステル；
- (2) 主として (a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の 1 種又は 2 種以上と、(b) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の 1 種又は 2 種以上と、(c) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびその誘導体の少なくとも 1 種又は 2 種以上、とからなるポリエステル；

(3) 主として (a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の 1 種又は 2 種以上と、(b) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびその誘導体の 1 種又は 2 種以上と、(c) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の 1 種又は 2 種以上、とからなるポリエステルアミド；

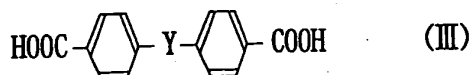
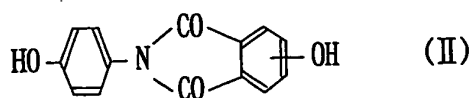
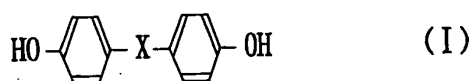
(4) 主として (a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の 1 種又は 2 種以上と、(b) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびその誘導体の 1 種又は 2 種以上と、(c) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の 1 種又は 2 種以上と、(d) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびその誘導体の少なくとも 1 種又は 2 種以上、とからなるポリエステルアミドなどが挙げられる。さらに上記の構成成分に必要な応じ分子量調整剤を併用してもよい。

【0010】

本発明に適用できる前記液晶性ポリマー(A) を構成する具体的化合物の好ましい例としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、レゾルシン、下記一般式(I) および下記一般式(II) で表される化合物等の芳香族ジオール；テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および下記一般式(III) で表される化合物等の芳香族ジカルボン酸；p-アミノフェノール、p-フェニレンジアミン等の芳香族アミン類が挙げられる。

【0011】

【化 1】



【0012】

本発明が適用される特に好ましい液晶性ポリマー(A)としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、テレフタル酸およびp-アミノフェノールを主構成単位成分とする芳香族ポリエステルアミドである。

【0013】

本発明の目的である低そり性を達成するためには、液晶性ポリマー(A) 100 重量部に、特定の板状充填材(B) を5~100 重量部含有させる必要がある。

【0014】

本発明で用いる板状充填材(B) は、下記の式(1) 及び(2) を満足することを必要とする。即ち、2方向への広がりを持ち、残りの1方向へは広がりを持たない円盤状、方形板状、短冊状、不定形板状であるようなものを指す。その平均粒子径が0.5 ~100 μm である。

【0015】

$$D/W \leq 5 \quad (1)$$

$$3 \leq W/H \leq 200 \quad (2)$$

[但し、Dは板状充填材(B) の最大粒子径であり、その方向をx方向とする。Wはx方向と直角方向(y方向) の粒子径である。Hはxy面に垂直なz方向の粒子厚である。]

このような板状充填材としては、具体的には、タルク、マイカ、カオリン、クレー、グラファイト、バーミキュライト、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、

長石粉、酸性白土、ロウ石クレー、セリサイト、シリマナイト、ベントナイト、ガラスフレーク、スレート粉、シラン等の珪酸塩、炭酸カルシウム、胡粉、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、バライト粉、沈降性硫酸カルシウム、焼石膏、硫酸バリウム等の硫酸塩、水和アルミナ等の水酸化物、アルミナ、酸化アンチモン、マグネシア、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、珪砂、石英、ホワイトカーボン、珪藻土等の酸化物、二硫化モリブデン等の硫化物、板状のウォラストナイト、金属粉粒体等の材質からなるものである。

【0016】

その中でも性能の面から、タルク、マイカ、カオリン、クレーおよびグラファイトが好ましい。

【0017】

低そり性を達成するには板状充填材の含有量が多いほど良いが、含有量過多は押出性および成形性、特に流動性を悪化させ、更には機械的強度を低下させる。また、含有量が少なすぎても低そり性が発現されない。そのため板状充填材(B)の含有量は、液晶性ポリマー(A) 100 重量部に対して、5~100 重量部、好ましくは10~60重量部である。

【0018】

また、機械特性を向上させるために、更に平均繊維径5~20 μm 且つ平均アスペクト比15以上の繊維状充填材(C) を含有させることもできる。

【0019】

繊維状充填材(C) としては、ガラス繊維、炭素ミルドファイバー、繊維状のウォラストナイト、ウィスカー、金属繊維、無機系繊維および鉱石系繊維等が使用可能である。炭素ミルドファイバーとしては、ポリアクリロニトリルを原料とするPAN系、ピッチを原料とするピッチ系繊維が用いられる。

【0020】

ウィスカーとしては、窒化珪素ウィスカー、三窒化珪素ウィスカー、塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、炭化珪素ウィスカー、ボロンウィスカー等が用いられる。

【0021】

金属繊維としては、軟鋼、ステンレス、鋼およびその合金、黄銅、アルミニウムおよびその合金、鉛等の繊維が用いられる。

【 0 0 2 2 】

無機系繊維としては、ロックウール、ジルコニア、アルミナシリカ、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、酸化チタン、炭化珪素、アルミナ、シリカ、高炉スラグ等の各種ファイバーが用いられる。

【 0 0 2 3 】

鉱石系繊維としては、アスベスト等が使用される。

【 0 0 2 4 】

その中でも性能の面からガラス繊維が好ましい。ガラス繊維としては、通常のガラス繊維の他にニッケル、銅等を金属コートしたガラス繊維、シランファイバー等が使用可能である。

【 0 0 2 5 】

低そり性を達成するための繊維状充填材の含有量は、含有量が多い場合、押出性および成形性、特に流動性を悪化させ、一方、含有量が少ない場合、機械的強度を低下させる。そのため繊維状充填材(C)の含有量は、液晶性ポリマー(A) 100 重量部に対して、5～100 重量部、好ましくは10～50重量部である。

【 0 0 2 6 】

この場合、板状充填材(B)は低そり性を改善させるのに役立つが、含有量が多すぎると押出性、成形性を悪化させ材料を脆くする。繊維状充填材(C)は機械的性質を向上させるのに役立つが、含有量が多すぎるとリフロー時の変形を大きくする。従って、(B)、(C)成分の総含有量は液晶性ポリマー(A) 100 重量部に対して150 重量部以下、好ましくは100 重量部以下にする必要がある。

【 0 0 2 7 】

本発明において使用する板状充填材、繊維状充填材はそのままでも使用できるが、一般的に用いられる公知の表面処理剤、収束剤を併用することができる。

【 0 0 2 8 】

なお、液晶性ポリマー組成物に対し、核剤、カーボンブラック等の顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤および難燃剤等の添加剤を添加して、所

望の特性を付与した組成物も本発明で言う液晶性ポリマー組成物の範囲に含まれる。

【0029】

本発明の液晶性ポリマー組成物は、1種若しくは2種以上の充填材を用いることにより各々の欠点を補い合うことにより機械的性質を損なうことなく、低そりに優れた材料を得るものであり、更には成形体中の各充填材が均一に分散し、繊維状充填材の間に板状充填材が存在するような分散状態で、より高性能が発揮される。

【0030】

このような液晶性ポリマー組成物を製造するには、両者を前記組成割合で含有し、混練すればよい。通常、押出機で混練し、ペレット状に押し出し、射出成形等に用いるが、この様な押出機による混練に限定されるものではない。

【0031】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の物性の測定および試験は次の方法で行った。

(1) 板状充填材の平均粒子径の測定

平均粒子径はレーザー散乱法にて測定を行い、累積50%の平均粒径とした。

(2) 板状充填材の形状 (D/W、W/H) の測定

表1の組成にて混練した液晶性ポリマー組成物のペレットを600℃で燃焼後、灰分として残った充填材について、走査型電子顕微鏡にて写真を写し、その写真を画像解析し、その平均値として求めた。

(3) 引張試験

ASTM 1号ダンベル試験片を用い、ASTM D638に準拠し、引張強度および引張伸度の測定を行った。

(4) 曲げ試験

130×13×0.8mmの曲げ試験片を用い、ASTM D790に準拠し、曲げ強度および曲げ弾性率の測定を行った。

(5) 平板平面度の測定

60×60×0.7mm 平板を常盤上にて 3 点を固定し、常盤から一番浮き上がっている場所の高さを測定し、3 枚の平板の平均を求めた。

(6) コネクター形状のそり測定

端子間ピッチが 0.6mm、製品の平均肉厚 (t) が 0.3mm であり、製品外形寸法が幅 4 mm×高さ 4 mm×長さ 60mm で、図 1 のように肉抜きしたコネクター型試験片にて、コネクター固定面両端の点を結んだ直線と中央部分の点の距離を測定し、10 個のコネクターの平均を求めた。

実施例 1～8 および比較例 1～6

液晶性ポリエステル (LCP; ポリプラスチックス (株) 製、ベクトラ E 9 5 0 i) 100 重量部に対し、表 1 に示す各種充填材を表 1 に示す割合でドライブレンドした後、二軸押出機 (池貝鉄工 (株) 製、PCM-30 型) にて熔融混練し、ペレット化した。このペレットから射出成形機により上記試験片を作製し、評価したところ、表 1 に示す結果を得た。

【0 0 3 2】

【表 1】

	(A) LCP (重量部)	充填材 (重量部)			(B) 板状充填材 の形状	引張試験		曲げ試験		平板平 面度 (mm)	コネクタ 一型ソリ (mm)
		(b) 板状	(c) 繊維状	その他		引張強度 (MPa)	引張伸び (%)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性 率 (MPa)		
実施例 1	100	タルク 50			D/W 1.1	119	2.8	158	13900	0.12	0.269
比較例 1	100		GF 50		—	178	2.0	240	21400	0.89	0.545
実施例 2	100	タルク 60	GF 20		D/W 1.1	120	2.5	160	14700	0.10	0.230
実施例 3	100	タルク 20	GF 30		D/W 1.0	140	2.7	202	16700	0.07	0.230
実施例 4	100	微粉タルク 20	GF 30		D/W 1.3	137	2.8	191	16700	0.18	0.220
実施例 5	100	マイカ 20	GF 30		D/W 1.5	138	2.5	199	17300	0.20	0.272
実施例 6	100	カオリン 20	GF 30		D/W 1.2	135	2.6	189	16500	0.25	0.270
実施例 7	100	グラフト 20	GF 30		D/W 1.2	132	2.7	187	16200	0.35	0.285
実施例 8	100	グラフト 20	GF 30		D/W 2.4	132	2.8	190	16800	0.32	0.232
比較例 2	100	グラフト 20	GF 30		D/W 5.0	140	2.5	210	17700	0.95	0.319
比較例 3	100	グラフト 20	GF 30		D/W 8.4	147	2.3	223	18500	0.89	0.332
比較例 4	100		GF 30	球状シリカ 20	—	139	2.5	202	17700	12.13	0.360
比較例 5	100		GF 30	酸化チタン 20	—	136	2.6	183	15200	4.42	0.471
比較例 6	100		GF 30	シリカ 20	—	140	2.6	202	17200	8.55	0.378

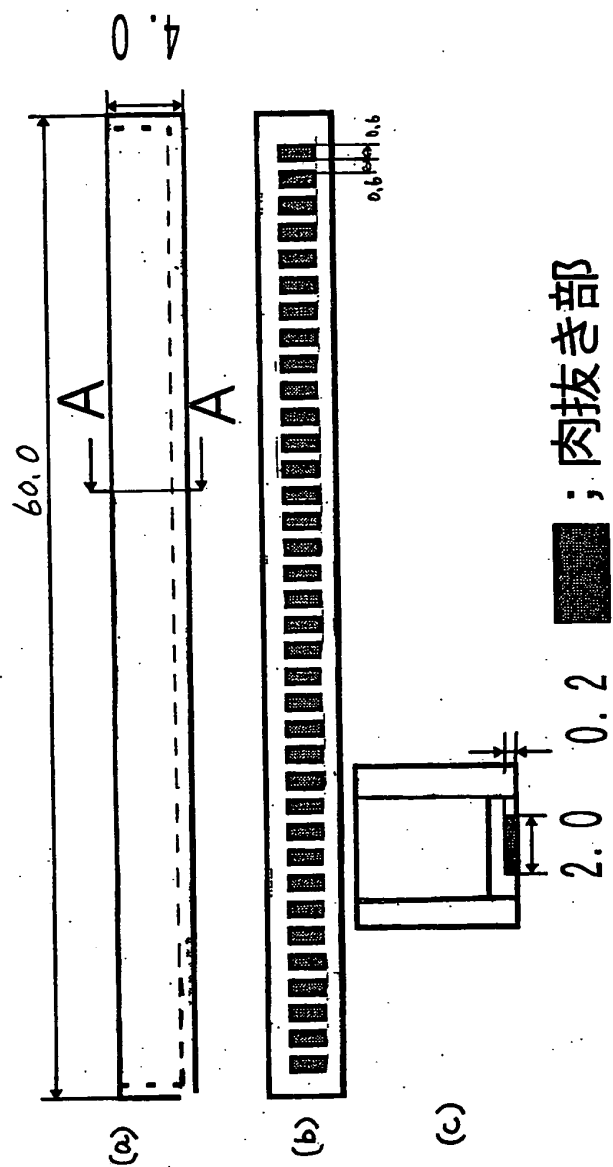
* GF: ガラス繊維 (平均繊維径10μm、平均アスペクト比40)

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例で使用了コネクタ型試験片の形状を示す図で、(a) は正面図、(b) は底面図、(c) は(a) の A-A 線断面図である。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低そり性に優れ、コネクター等として特に好適に用いられる液晶性ポリマーを提供する。

【解決手段】 液晶性ポリマー(A) 100 重量部に、下記の式(1) 及び(2) を満足し、平均粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である板状充填材(B) を $5 \sim 100$ 重量部配合する。

$$D/W \leq 5 \quad (1)$$

$$3 \leq W/H \leq 200 \quad (2)$$

[但し、Dは板状充填材(B) の最大粒子径であり、その方向をx方向とする。Wはx方向と直角方向(y方向) の粒子径である。Hはx y面に垂直なz方向の粒子厚である。]

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390006323]

1. 変更年月日 1990年10月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
氏 名 ポリプラスチックス株式会社